

1G4b

ONIOM法を用いたバクテリオロドプシン中の
レチナルシッフ塩基の基準振動解析(広島大院理¹・広島大QuLiS²)原田隆範^{1,2}, 橋本貴世¹, 松原世明^{1,2}, 吉田 弘^{1,2}

【序】バクテリオロドプシン(bR)中のレチナルシッフ塩基の解析は、bRにおけるプロトン輸送の過程を解明するうえで数多く行われており、その手法として振動分光法が主に用いられてきた。一方、量子化学計算によるレチナルシッフ塩基の基準振動解析¹⁾も行われているが、それはモデル分子を対象としたものが多い。しかし、実際の解析には周囲との相互作用を考慮することが重要である。そこで本研究では、周辺のアミノ酸残基との相互作用を取り込むための手法としてONIOM法を用い、bR中のレチナルシッフ塩基について基準振動解析を行った。また、得られた構造および波数値についてレチナルシッフ塩基のみの場合と比較した。

【計算】計算に用いた構造は、all-trans形のプロトン化したレチナルシッフ塩基(all-trans PSB(図1))、bRの結晶構造(PDB code: 1C3W²⁾)に基づいて作成したall-trans PSBまわりの20残基を切り出したもの(原子数419)である。これらの構造について、構造最適化および振動計算をGaussian03を用いて行った。ここで、¹⁾については全系をHF法またはB3LYP法で計算し、²⁾についてはONIOM法を適用し、all-trans PSB部分にはHF法またはB3LYP法を、周辺のアミノ酸残基および水分子についてはAMBER力場を用いて計算した。基底関数は全て6-31G(d)を用いた。

【結果】構造最適化により得られたall-trans PSBおよび20残基のbRモデル分子のそれぞれのレチナルの構造を比較すると、いずれの計算方法においても、ポリエン鎖部分はall-trans PSBのみの場合はほぼ平面構造であるが、bRモデル分子中においては結晶構造²⁾と同様ややねじれた構造をとった。したがって、ポリエン鎖のねじれは周辺のアミノ酸残基との相互作用により生じるといえる。また、それぞれの分子の計算波数値を比較すると、B3LYP法を用いた場合にC=N伸縮振動の波数値が大きくシフトした(表1)。このような波数値の大きなシフトはC=C伸縮振動においても現れており、レチナルシッフ塩基のポリエン鎖部分の構造の違いや周囲からの相互作用を反映した結果が得られた。

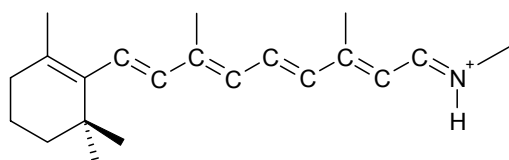


図1 all-trans PSBの構造

表1 それぞれの分子のC=N伸縮振動の
計算波数値(cm⁻¹)

	HF	B3LYP
all-trans PSB	1843	1707
20残基モデル	1848	1729

(波数値は非スケール値)

1) S. Masuda *et al.*, *J. Phys. Chem.* **100**, 15328 (1996).2) H. Luecke *et al.*, *J. Mol. Biol.* **291**, 899 (1999).